

**DELPHION**

No active trail

Select CR

Search

[Log Out] [Work Files] [Saved Searches]

RESEARCH

PRODUCTS

INSIDE DELPHION

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent

**The Delphion Integrated View: INPADOC Record**Get Now:  PDF | [File History](#) | [Other choices](#)Tools: Add to Work File: [Create new Work File](#)View: Jump to: [Top](#) Go to: [Derwent](#)[Email this](#)**>Title: TW0501294B: METAL RECOVERY METHOD OF WASTED LITHIUM ION BATTERY USING SULFURIC ACID**

**Derwent Title:** Metal recovery method of wasted lithium ion battery using sulfuric acid - for recovering metals like copper and cobalt with high metal content  
[\[Derwent Record\]](#)

**Country:** TW Taiwan  
**Kind:** B Patent i



**Inventor:** JANG, YI-LUNG; Taiwan  
 LIN, JIUN-REN; Taiwan  
 SHIU, JE-YUAN; Taiwan

**Assignee:** INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE Taiwan  
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

**Published / Filed:** 2002-09-01 / 2001-06-15

**Application Number:** TW2001090114598

**IPC Code:** Advanced: H01M 10/54;  
 Core: more...  
 IPC-7: H01M 10/54;

**ECLA Code:** None

**Priority Number:** 2001-06-15 **TW2001090114598**

**Abstract:** This invention provides a novel technique to recover metals from wasted lithium ion battery, which can recover metals like copper and cobalt with high metal content (> 99%). The treatment process comprises: incinerating wasted lithium ion battery in a high temperature furnace to decompose and remove organic electrolyte, granulating, sieving and separating, using magnetic separation or eddy current separation treatment to separate crushed iron casing, copper foil and aluminum foil, etc. from the material retained by the sieve, using mixed solution of sulfuric acid and hydrogen peroxide to perform dissolution process for material passing the sieve, adjusting pH value of filtrate from filtering the dissolution solution to precipitate iron and aluminum ions, in which metal copper and metal cobalt is electrolytically dissociated by electrolysis, and effectively recovering lithium by adding carbonic ion into the lithium ion rich solution after electrolysis to form lithium carbonate precipitant.

<b>INPADOC Legal Status:</b>	<b>Gazette date</b>	<b>Code</b>	<b>Description (remarks)</b>	List all possible codes for TW
	2003-02-07	GD4A +	Issue of patent certificate for granted invention patent	

**Family:**

PDF	Publication	Pub. Date	Filed	Title
<input checked="" type="checkbox"/>	TW0501294B	2002-09-01	2001-06-15	METAL RECOVERY METHOD OF WASTED LITHIUM ION BATTERY USING SULFURIC ACID

1 family members shown above

# 公告本

申請日期	90.6.15
案 號	90114598
類 別	H01M 10/54

A4  
C4

501294

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、發明 新型 名稱	中 文	使用硫酸從廢鋰離子電池回收金屬之方法
	英 文	
二、發明 創作 人	姓 名	張怡隆 林俊仁 許哲源
	國 稷	中華民國
	住、居所	新竹縣竹東鎮中興路四段195號64館 新竹縣竹東鎮中興路四段195號64館 新竹縣竹東鎮中興路四段195號64館
三、申請人	姓 名 (名稱)	財團法人工業技術研究院
	國 稷	中華民國
	住、居所 (事務所)	新竹縣竹東鎮中興路四段195號
	代 表 人 姓 名	翁政義

裝

訂

線

A5

B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：）  
使用硫酸從廢鋰離子電池回收金屬  
之方法

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

本發明係一種從廢鋰離子電池回收金屬之新技術，可回收金屬品味高(>99%)的銅及鈷金屬。而處理流程乃是將使用過之廢棄鋰離子電池於高溫爐中焙燒分解除去有機電解質後粉碎加予篩分，篩上物可經磁選及渦電流分選處理，分離出碎解之鐵殼、銅箔與鋁箔等；而篩下物則以硫酸及過氧化氫的混合液進行溶蝕，過濾出溶蝕所獲得的溶液再通過酸鹼值的調整將其中的鐵及鋁離子沈澱出，其間並藉由電解分別電解析出金屬銅與金屬鈷，而經電解後富含鋰離子之溶液，則被添加碳酸根於是形成鋰之碳酸鹽沈澱而將鋰有效回收。

英文發明摘要（發明之名稱：）

承辦人代碼：  （由本局填寫）	
大類：	A6
I P C 分類：	B6

本案已向：

國（地區）申請專利，申請日期： 案號：  有  無主張優先權  
 (本案在提出中華民國專利申請前尚未提出國外專利申請案)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

有關微生物已寄存於： 寄存日期： 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

## 五、發明說明 (一)

### 發明領域

本發明係有關一種從廢鋰離子電池回收金屬之方法，尤其有關一種從廢鋰離子電池回收銅及鈷金屬、及碳酸鋰之方法。

### 發明背景

隨著筆記型電腦、行動電話等各項攜帶式3C家電用品產業迅速發展及民眾對環保意識之重視，二次電池之使用量大幅提昇，其中鋰離子電池由於具有高電容量密度、高工作電壓、循環壽命長及無記憶效應等各項優點，更成為二次電池中之主要產品，再加上鋰離子電池於電動汽機車的潛在應用市場，因此鋰電池的使用量遽增已成為必然趨勢。據估計全球小型鋰二次電池需求量將從西元1998年的2億顆急速成長至2005年的6億顆。然而於鋰電池蓬勃發展之際，如何處理與日遽增使用過之廢鋰離子電池，避免造成之公害污染並有效的回收可利用之金屬資源，為一重要課題。

與鋰一次電池相較之下，鋰離子二次電池雖然使用安定性較佳的鋰金屬氧化物當作正極材料，但在反覆的充放電過程中，仍不免會有鋰金屬析出的情形。另外，一些常作為鋰電池電解質的物質(如 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiSO}_2$ 、 $\text{LiBF}_4$ 等)接觸到空氣或水分時，都會對自然環境產生污染或對個人安全造成危害。而目前已經商業化量產的二次鋰電池種類中，正極材料主要是以鋰鈷氧化物為主，由於鈷於自然

## 五、發明說明( <sup>2</sup> )

界的蘊藏量較少，基於資源有限的考量，且因鈷具有軍事用途上的價值，相當有回收再利用的經濟價值。

然由於鋰二次電池之商業化生產技術於近十年來始達成熟，因此於近幾年，才有探討如何回收使用過或廢棄之鋰離子電池之相關專利文獻發表。已知廢鋰離子電池的回收處裡流程，包括先以高溫爐焙燒之，以分解電池內有機物質，再進行破碎篩分，接著進行有價金屬之分離純化。該等方法可分為物理分選法及化學溶蝕純化法。

### ◎ 物理分選法

在日本專利JP10074539、JP10158751、JP10223264、JP10330855、JP11242967中提出之方法均屬物理分選法。其特色為將廢鋰離子電池先粉碎至粒徑5目(或3.36mm)以下後，再利用篩分、磁選、重力分選或渦電流等單元之交互搭配，而達到以顆粒大小、磁性、比重與電性等之物理性質將不同特性之金屬分離。但眾所週知以物理性質進行分選所得之各金屬品味並不高，除以磁選方式回收鐵可以得到滿意之結果外，一般來說對於其他回收之金屬仍有其先天之限制，無法達到如濕法冶金得到高品味之金屬產品，其中除了導因於許多金屬之物理性質鑑別率並不<sup>大</sup>(如本系統之鋁與銅)，粉碎粒子之磁性或電性之絕對值與顆粒大小更是息息相關。

### ◎ 化學溶蝕純化法

本法主要是將含有鋰鈷氧化物之部分進行溶蝕後，主要以酸鹼值調整方式形成氫氧化物或其他低溶解度之金屬

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明( )<sup>3</sup>

化合物。在日本專利JP7207349所提之方法乃是將前處理後之廢鋰離子電池篩分，篩下物再以酸溶蝕之，直接調整酸鹼度值回收金屬氫氧化物。日本專利JP11054159則以硝酸溶蝕正極材料，並以氫氧化鋰調整酸鹼度值以回收金屬之氫氧化物。日本專利JP11185834則將廢鋰離子電池之正極材料以鹽酸溶蝕，再添加草酸根形成草酸鈷沈澱。

### 發明概述

本發明揭示一種使用硫酸從包含鋰離子電池的廢電池中回收金屬之方法，其中該廢電池經由焙燒及篩分而產生一含金屬及金屬氧化物的碳灰，該方法包含下列步驟：

- a)以3N-9N硫酸及過氧化氫混合液溶蝕該碳灰；
- b)固液分離步驟a)所形成的混合物；
- c)調整從步驟a)分離得到之溶液的pH值至2.5-5，使得其中之三價鐵離子形成 $\text{Fe(OH)}_3$ 的沈澱；
- d)固液分離步驟c)的混合物；
- e)於調整從步驟d)分離得到之溶液的pH值至0.5-1.5後，進行電解而將溶液中的銅離子還原成銅金屬；
- f)將步驟e)電解完畢的溶液的pH值調整至4.5-5.5，使得其中之鋁離子形成 $\text{Al(OH)}_3$ 的沈澱；
- g)固液分離步驟f)的混合物；
- h)將從步驟g)分離得到的溶液電解，使得其中之鈷離子還原成鈷金屬；
- i)對步驟h)電解完畢的溶液加水可溶的碳酸鹽，使得其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明( <sup>4</sup> )

中之鋰離子形成碳酸鋰沈澱。

較佳的，本發明方法的步驟c)係對溶液加入氫氧化鈉至溶液的pH值為3-4。

較佳的，本發明方法的步驟e)係對溶液加入硫酸至溶液的pH值為1.0。

較佳的，本發明方法的步驟e)的電解係使用1-25 mA/cm<sup>2</sup>的電流密度，及室溫至80°C的溫度下進行。更佳的，本發明方法的步驟e)的電解係使用10-20 mA/cm<sup>2</sup>的電流密度及於60°C進行。

較佳的，本發明方法的步驟f)係對溶液加入氫氧化鈉至溶液的pH值為5。

較佳的，本發明方法的步驟h)的電解係對溶液加入硼酸至硼酸濃度為10-30 g/L，使用1-25 mA/cm<sup>2</sup>的電流密度，及室溫至80°C的溫度下進行。更佳的，步驟h)的電解係使用15-20 mA/cm<sup>2</sup>的電流密度及於60°C進行。

較佳的，本發明方法的步驟i)的水可溶的碳酸鹽為碳酸鈉。

較佳的，本發明方法的步驟a)係使用過氧化氫調整硫酸溶蝕液氧化還原電位值至500-700 mV，及於液固比為5-20的條件對碳灰進行溶蝕。

較佳的，本發明方法的步驟b)、d)及g)的固液分離係採用過濾。

較佳的，若從本發明方法步驟a)分離得到之溶液中的鐵離子不高，則可跳過步驟c)及d)，而於步驟g)後將溶液的

A7

B7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 5 )

pH值調整到8，形成三價鐵離子之 $\text{Fe(OH)}_3$ 的沈澱。

習知化學溶蝕純化法所回收者為金屬化合物，而本發明方法可回收相當高品味之金屬銅及鈷。另習用之化學溶蝕純化法在以金屬化合物回收廢鋰離子電池中的金屬時常無法負擔過多金屬種類之雜質，所能處理之對象通常均簡化為電池中之正極材料，因而需要複雜之物理分選單元搭配。本方法則藉由電解條件與酸鹼度之控制，分離回收各金屬，於是可直接處理整顆之廢鋰離子電池。

### 發明之詳細說明

目前商用鋰離子二次電池，依照其應用特性主要可為圓筒型與方型兩類，但不論其外觀型態為何，多是將鋰鈷氧化物塗佈於鋁箔上當成正極板，而將碳材塗佈於銅箔上當成負極板，兩板間置入隔離膜，並填充電解液後再捲曲壓縮成所需之規格，再接上導電柄、洩壓安全閥及端蓋等零件後，封上鐵質或鋁質罐體再套上塑膠外殼即成型。因而在處鋰廢鋰電池時，所面對之金屬種類不外乎鐵、鋁、銅、鈷及鋰，及非金屬之石墨。

本發明揭示一種從廢鋰離子電池回收金屬之方法，尤其針對物理分選法後所產生的含金屬及金屬氧化物的碳灰所採行之化學溶蝕純化法。以下配合圖一的流程圖說明一合適的物理分選法及本發明方法的一較佳實施例，其中將廢棄之鋰離子電池(或生產過程中之不良品)(1)置入於一高溫爐(2)中以 $500^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 焙燒5~60分鐘，電池中之有機物

## 五、發明說明 ( 6 )

質(3)將因高溫而分解形成二氧化碳或一氧化碳等，部分將還原電池中之金屬氧化物，亦可能形成焦炭沈積於電池中。將焙燒完成之廢鋰離子電池原料送入粉碎系統(4)，粉碎系統篩網控制在5目以上，銅箔、鋁箔與鐵/鋁殼因延展性較佳，於粉碎後其粉碎體顆粒大，至於鋰鈷氧化物及碳材幾乎都成為粉末。藉由配置適當篩網網目(以大於50目為佳)之震動篩(4)將包括銅箔、鋁箔及鐵殼等金屬碎片與鋰鈷氧化物及碳材混合物分離，而篩分後可以得到篩上物及篩下物。篩上物再以磁選及渦電流分選(5)的方式將磁性物質(鐵)與非磁性物質(銅、鋁)分離。以上屬物理分選法部份。篩下物被送入溶蝕系統(7)，溶蝕之條件為3~9N的硫酸(8)，液固比值為20~5，再以35%過氧化氫(9)以提高其氧化還原電位值至500~700 mV，增進系統之溶蝕能力。將所形成的溶蝕液過濾(10)，以濾出不溶雜質與碳材(11)。一般因雙氧水之存在不利於後續之化學純化處理(如萃取)，於溶蝕完成後需以過錳酸鉀滴定雙氧水殘餘濃度，再以亞硫酸氫鈉或次亞磷酸鈉等還原劑中和之。然因本發明於後續之處理係採用電解系統來分離與純化金屬，當帶有雙氧水之金屬溶液進入電解單元，所施加之電壓便足以分解雙氧水，所以無須中和雙氧水、可省去檢測與中和雙氧水的程序。

另外，於雙氧水存在的情況下，可確保鐵離子於溶蝕液中是以三價狀態存在，因而未進入電解系統前，可藉由調整酸鹼度值(12)至3將溶蝕液中的鐵離子以氫氧化鐵(13)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(7)

形式沈澱分離至相當低之濃度。本發明方法特以氫氧化鈉及硫酸來作為酸鹼值之調整劑，可使其同時產生後續鈷之電析所需添加之硫酸鈉成分。再調整溶液之酸鹼度值至1後，進行銅之電解(14)，電解條件如表一。待無法再將銅析出後，再調整電解溶液之酸鹼度值至5，以形成氫氧化鋁(17)沈澱，而此時酸鹼度值正適於進行鈷之電析，因而於添加硼酸之後可直接進行(18)電解，無須進一步調整酸鹼值，於是電析得到金屬鈷(19)。

經電解後富含鋰離子之溶液，則可逕行添加碳酸鈉(20)形成之碳酸鋰鹽(22)沈澱而將鋰有效回收。

表一

金屬	電解質組成(g/L)	電流密度 mA/cm <sup>2</sup>	槽電壓 Volt	操作溫度 °C	電流效率 (%)
銅	硫酸銅(50~150) 硫酸(150~250)	10~20	0.15~0.30	60	~95
鈷	硫酸鈷(150~200) 硫酸鈉(100~150) 氯化鈉(15~20) 硼酸(10~30)	15~20	1.5~3.0	60	~80

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

本發明方法具有下列特點：

1. 以3~9N硫酸溶蝕除去鐵殼之廢鋰離子電池，並添加過氧化氫以增進溶蝕效果。
2. 以氫氧化鈉及硫酸進行酸鹼值之調整，調整過程有效產

## 五、發明說明 ( <sup>8</sup> )

生電解所需之添加助劑硫酸鈉。

3. 添加過氧化氫及調整溶液之酸鹼值至3~4，可將溶蝕液中  
鐵離子雜質有效去除。
4. 控制操作電壓及控制酸鹼值於0.5~1.5進行銅之電解，除  
了可分解過氧化氫，可電析獲得品味達99%以上之金屬  
銅。
5. 調整溶液之酸鹼度值至4.5~5.5形成氫氧化鋁沈澱。
6. 將上述溶液直接進行電解，可獲得品味達99%以上之金  
屬鈷。
7. 添加碳酸根離子可形成碳酸鋰，回收殘液中之鋰。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 圖式之簡單說明

圖一為本發明方法的一較佳實施例的方塊流程圖。

## 六、申請專利範圍

(請先閱讀背面之注意事項再填本頁)

裝  
訂  
線

1. 一種使用硫酸從包含鋰離子電池的廢電池中回收金屬之方法，其中該廢電池經由焙燒及篩分而產生一含金屬及金屬氧化物的碳灰，該方法包含下列步驟：

- a)以3N-9N硫酸及過氧化氫混合液溶蝕該碳灰；
- b)固液分離步驟a)所形成的混合物；
- c)調整從步驟a)分離得到之溶液的pH值至2.5-5，使得其中之三價鐵離子形成 $\text{Fe(OH)}_3$ 的沈澱；
- d)固液分離步驟c)的混合物；
- e)於調整從步驟d)分離得到之溶液的pH值至0.5-1.5後，進行電解而將溶液中的銅離子還原成銅金屬；
- f)將步驟e)電解完畢的溶液的pH值調整至4.5-5.5，使得其中之鋁離子形成 $\text{Al(OH)}_3$ 的沈澱；
- g)固液分離步驟f)的混合物；
- h)將從步驟g)分離得到的溶液電解，使得其中之鈷離子還原成鈷金屬；
- i)對步驟h)電解完畢的溶液加水可溶的碳酸鹽，使得其中之鋰離子形成碳酸鋰沈澱。

2. 如申請專利範圍第1項的方法，其中步驟c)係對溶液加入氫氧化鈉至溶液的pH值為3-4。

3. 如申請專利範圍第1項的方法，其中步驟e)係對溶液加入硫酸至溶液的pH值為1.0。

## 六、申請專利範圍

(請先閱讀背面之注意事項再  
本頁)

4. 如申請專利範圍第1項的方法，其中步驟e)的電解係使用 $1\text{-}25 \text{ mA/cm}^2$ 的電流密度，及室溫至 $80^\circ\text{C}$ 的溫度下進行。

5. 如申請專利範圍第4項的方法，其中步驟e)的電解係使用 $10\text{-}20 \text{ mA/cm}^2$ 的電流密度及於 $60^\circ\text{C}$ 進行。

6. 如申請專利範圍第1項的方法，其中步驟f)係對溶液加入氫氧化鈉至溶液的pH值為5。

7. 如申請專利範圍第1項的方法，其中步驟h)的電解係對溶液加入硼酸至硼酸濃度為 $10\text{-}30 \text{ g/L}$ ，使用 $1\text{-}25 \text{ mA/cm}^2$ 的電流密度，及室溫至 $80^\circ\text{C}$ 的溫度下進行。

8. 如申請專利範圍第7項的方法，其中該步驟h)的電解係使用 $15\text{-}20 \text{ mA/cm}^2$ 的電流密度及於 $60^\circ\text{C}$ 進行。

9. 如申請專利範圍第1項的方法，其中步驟i)的水可溶的碳酸鹽為碳酸鈉。

10. 如申請專利範圍第1項的方法，其中步驟a)係使用過氧化氫調整該混合液的氧化還原電位值至 $500\text{-}700 \text{ mV}$ ，及於液固比為5-20的條件對碳灰進行溶蝕。

## 六、申請專利範圍

11. 如申請專利範圍第1項的方法，其中步驟b)、d)及g)的固液分離係採用過濾。

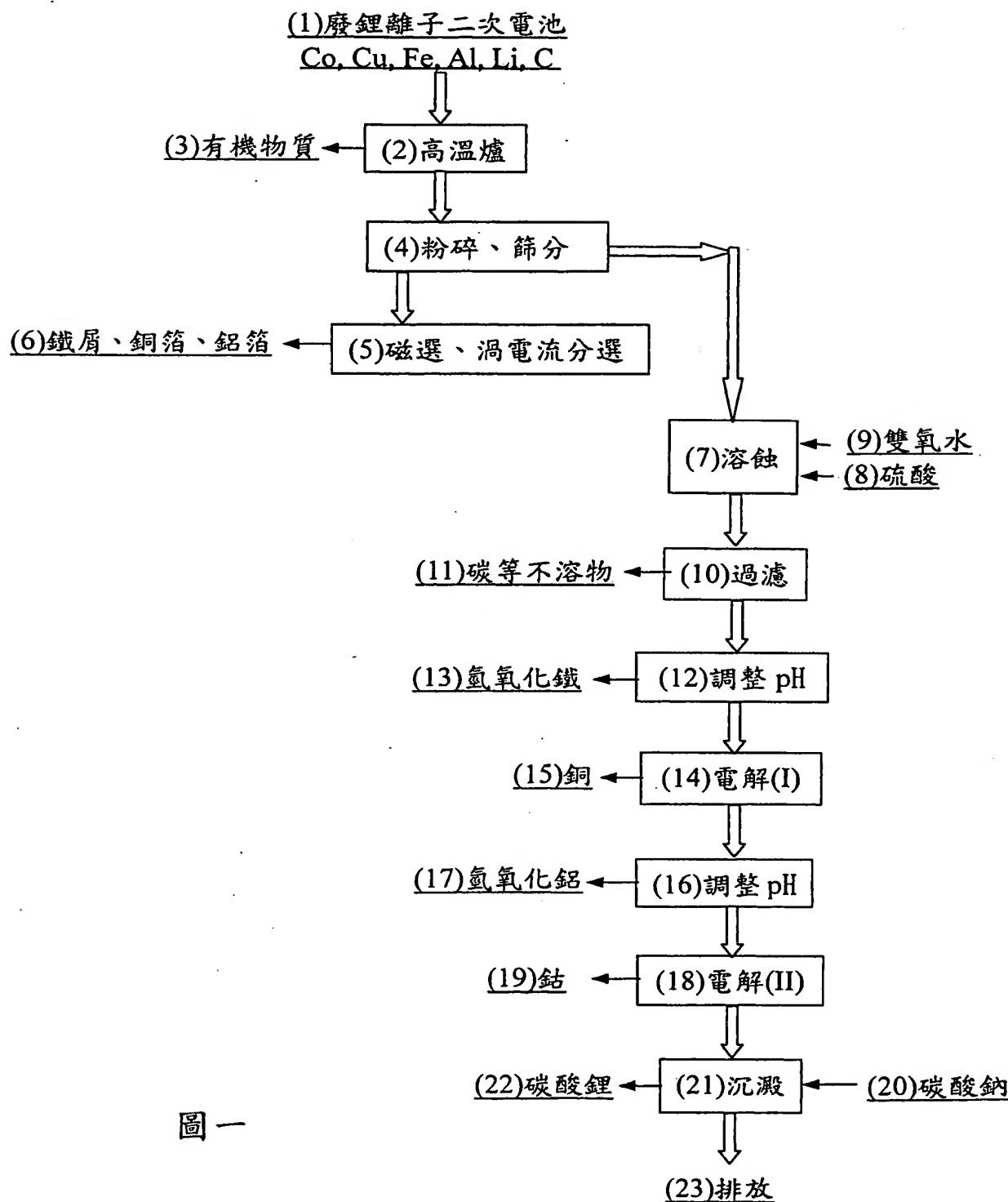
12. 一種使用硫酸從包含鋰離子電池的廢電池中回收金屬之方法，其中該廢電池經由焙燒及篩分而產生一含金屬及金屬氧化物的碳灰，該方法包含下列步驟：

- a)以3N-9N硫酸及過氧化氫混合液溶蝕該碳灰；
- b)固液分離步驟a)所形成的混合物；
- c)於調整從步驟a)分離得到之溶液的pH值至0.5-1.5後，進行電解而將溶液中的銅離子還原成銅金屬；
- d)將步驟c)電解完畢的溶液的pH值調整至4.5-5.5，使得其中之鋁離子形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的沈澱；
- e)固液分離步驟d)的混合物；
- f)調整從步驟e)分離得到之溶液的pH值至8，使得其中之三價鐵離子形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的沈澱；
- g)固液分離步驟f)的混合物；
- h)將從步驟g)分離得到的溶液電解，使得其中之鈷離子還原成鈷金屬；
- i)對步驟h)電解完畢的溶液加水可溶的碳酸鹽，使得其中之鋰離子形成碳酸鋰沈澱。

(請先閱讀背面之注意事項再  
本頁)

裝  
訂

線



圖一